

HEAT-SENSITIVE RECORDING SUBSTANCE

Publication number: JP6199047 (A)

Publication date: 1994-07-19

Inventor(s): IWASAKI AKIKO; TOYOFUKU KUNITAKA *

Applicant(s): NEW OJI PAPER CO LTD *

Classification:


- international: **B41M5/333; B41M5/337; B41M5/30;** (IPC1-7). B41M5/26; B41M5/30


- European: B41M5/333D; B41M5/337D


Application number: JP19930002000 19930108


Priority number(s): JP19930002000 19930108

Also published as:

 EP0610653 (A1)

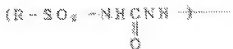
 EP0610653 (B1)

 US5444036 (A)

 DE69402579 (T2)

Abstract of JP 6199047 (A)

PURPOSE:To improve preservation stability of a recorded image by a method wherein a heat-sensitive color layer containing a dyestuff precursor, a specified developer reacted with the precursor during heating to color the precursor, and a sulfoamide compound are formed on a sheet-form substrate. CONSTITUTION:In a heat-sensitive recording substance used for an image recording sheet, a vehicle ticket, various labels and cards and forming a color image by heating, a heat-sensitive color layer containing an achromatic or hypochromic dyestuff precursor and a developer reacted with the dyestuff precursor during heating to color it is formed on at least one surface of a sheet substrate. At least one kind of a compound having at least one arylsulfonyl ureide, represented by a general formula described at the right, wherein R is an unsubstituted aromatic group or a lower alkyl group, in one molecule is contained as the developer. Further, at least a sulfonamide compound represented by a formula of Ar1-SO2NH-Ar2 is contained



.....
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-199047

(43)公開日 平成6年(1994)7月19日

(51)Int.CI. ³ B 41 M 5/30 5/26	識別記号	片内整理番号	P 1	技術表示箇所
		0950-ZH 8056-ZH	B 41 M 5/ 19	1 0 8 1 0 1 C
審査請求 未請求 請求項の数(全 11 頁)				

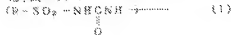
(21)出願番号	特願平5-2909	(71)出願人	090122286 新王子製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目7番5号
(22)出願日	平成5年(1993)1月8日	(72)発明者	志崎 晶子 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社中央研究所内
		(72)発明者	飯澤 邦隆 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 守井 正一 (外4名)

(54)【発明の名称】 感熱記録紙

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 感熱記録紙の発色性能、発色画像の耐消色性、耐明暗性、長期安定性、を高める。

【構成】 感熱発色増か、染料前駆体と共に着色剤として、化学式(1)：



(但し、Rは無置換芳香族基、あるいは低級アルキル基等を表わす。)によって表されるアリールスルホニルジミノウレイド基を1個以上有する化合物を含み、かつ、前記の感熱発色増が更に下記一般式(II)：



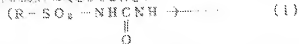
(但し、Ar₁、Ar₂はそれぞれ互に独立に無置換のフェニル基等を表わし、但し、Ar₁、Ar₂のいずれか一方は、アルコキシ基等から選ばれた少なくとも1個の置換基を有する。)によって表わされるスルホアミド化合物を含んでいる。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シート基材層、およびこのシート基材層の少なくとも一面に形成され、かつ、無色又は淡色の染料前駆体と、この染料前駆体とが熱下で反応してこれを*



（但し、Rは無酸素芳香族基、あるいは低級アルキル基、低級アルコキシ基、およびハロゲン原子から選ばれた少なくとも1個により置換された芳香族核を意味す。）によって表わされるアリールスルホニルウレイド基



を着色させる顔色剤とを含む感光性顔色層を有し、前記顔色剤が下記一般式（1）：

【化 1】

を基を1分子中に少なくとも1個有する少なくとも1種の化合物を含み、かつ、前記感光性顔色層が、更に下記一般式（11）：

【化 2】

（11）

（但し、Ar₁およびAr₂は、それぞれ互に独立に、無置換フェニル基、又はナフチル基、或いはアリール基、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールオキシ基、およびアルキルオキシ基から選ばれた1〜3個の置換基により置換されたフェニル基又はナフチル基を表わし、但し、Ar₁およびAr₂の、のいづれか一方は、アルコキシ基、アリールオキシ基、フェノキシ基、およびペンロキシ基から選ばれた少なくとも1個の置換基を有する。）によって表わされる少なくとも1種のスルホアミド化合物を含むことを特徴とする感光性記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、加熱によって発色画像を形成する感光性記録体であって、特に一旦発色した画像の消失が無く、記録画像の保存安定性に優れ、かつ記録感度の高い感光性記録体に関するものである。さらに詳しく述べると、本発明は記録の長期保存性が良好であって、同時に記録画像の耐水性、耐油性、耐可溶性性に優れ、画像記録紙、キャパシティブレーキ、乗車券、定款券、FのSラベル等のラベル、プリペイドカード等のカードおよび通行券などに有用な感光性記録体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 感光性記録体は、一般に紙、合成紙、プラスチックフィルム等の支持体上に電子供与性ロイコ染料のような発色性物質と電子受容性のフェノール性化合物等の有機酸物質のような顔色性物質を主成分とする感光性色層を塗布したものである。これら発色成分を熱エネルギーによって反応させて記録画像を形成することができ、このような感光性記録体の特許第4341610号、特公開43-14039号、及び特開第43-27735号などに開示されており、広く実用化されている。

【0003】 感光性記録体は、記録装置がコンパクトでかつ安価であり、さらに保存が容易であることから、電子計算機のアウトプット、ファクシミリ、自動販売機、商業計算機のプリンター、あるいはR型四色計算用のプ

リンター等に広範囲に使用されている。しかし、支持体上に発色性染料物質、顔色性物質および結着剤を有効成分とする感光性色層を塗布して形成された従来のいわゆる染料型感光性記録体においては、発色反応が可逆的であるため、発色画像が長期的に消色すること知られている。この消色は増湿、高湿、高温等環境下に加速され、さらに水中での長時間の放置、セラサオイルのような油、可塑剤との接触によって著しく進行し、画像は読み取り不可能なレベルまで消色してしまう。

【0004】 従って無色ないし淡色のラクトン環化合物を主とする染料前駆体を使用する発色性を有する感光性記録体において、上記消色現象を抑制するために数多くの技術が開発されてきた。例えば特開昭60-79782号、特開昭59-167292号、特開昭59-14096号、特開昭59-33877号に見られるようなフェノール系酸化防止剤を感光性色層中に配合したものの、特開昭56-140794号に見られるような耐水性高分子化合物エマルジョン等を保護膜に使用したもの、特開昭58-199189号に見られるように感光性色層上に水性高分子化合物または、疎水性高分子化合物エマルジョンを中間膜として設け、その上に疎水性高分子化合物を修飾能力とする油性塗料による表面層を設けたもの、特開昭62-164579号に見られるようなフェノール系顔色剤にエポキシ化合物を併用したもの、および特開昭62-164666号に見られる特定のサリチル酸誘導体の金属塩を顔色剤として用いるもの等が知られている。

【0005】 前述のフェノール系酸化防止剤を配合した感光性色層に形成された顔色画像は、それを用いられない場合の増湿に比べ、耐油性（例えばセラサオイルを色層面に接触させた場合の一定時間後の画像濃度の保存率）、耐可溶性性（可塑剤を含むラップフィルム、等を色層面に接触させた場合の一定時間後の画像濃度の保存率）などに比べて改良が認められない。

【0006】 また、保護層、表面層を設けた感光性記録体は、通、可塑剤との長時間の接触に対しては画像の消色が顕著されるが、長時間の接触での消色は遅くはな

[illegible]

白色度が低下したりする欠点が見られることがある。またその濃度が180を超えると、高濃度の染料

9. 媒体を得るのが例題となることがある。
 【例 9-1】本例題に用いられる、(1) で表されるス
 ルホアミド化合物を良性的に例示する 2 下置の例題であ
 る。4'-メトキシ-p-トルエンスルホアニリド (融
 40 点 112℃)、4'-メトキシ-p-トルエンスルホア
 ニリド (融点 129℃)、4'-エトキシ-p-トル
 エンスルホアニリド (融点 93℃)、2'-メトキシ-p
 -トルエンスルホアニリド (融点 153℃)、4'-メ
 トキシベンゼンスルホアニリド (融点 154℃)、3'-
 メトキシベンゼンスルホアニリド (融点 83℃)、2'-
 メトキシベンゼンスルホアニリド (融点 87℃)、
 4'-エトキシベンゼンスルホアニリド (融点 142
 °C)、2'-エトキシベンゼンスルホアニリド、4'-
 メトキシ-p-クロロベンゼンスルホアニリド、2'-
 (50) メトキシ-p-クロロベンゼンスルホアニリド、4'-

7

エトキシ- p -クロロベンゼンスルホアニリド、4'-メトキシ- p -ブロムベンゼンスルホアニリド (融点112℃)、4'-メトキシ- p -エチルベンゼンスルホアニリド、2'-メトキシ- p -エチルベンゼンスルホアニリド、4'-メトキシ-2,5-ジメチルベンゼンスルホアニリド、4'-メトキシナフタレン-2-スルホアニリド (融点158℃)、2'-アリルオキシ- p -トルエンスルホアニリド (融点103℃)、2'- n -プロポキシ- p -トルエンスルホアニリド (融点114℃)、2'- n -ブトキシ- p -トルエンスルホアニリド (融点85℃)、4'-メトキシ- p -トルエンスルホアニリド、2'-メトキシ- p -トルエンスルホアニリド、4'-エトキシ- p -トルエンスルホアニリド、2'-エトキシ- p -クロロ- p -トルエンスルホアニリド、2',5'-ジメトキシ-4'-クロロベンゼンスルホアニリド、2',5'-ジメトキシベンゼンスルホアニリド、2',4'-ジメトキシベンゼンスルホアニリド、3',5'-ジメトキシベンゼンスルホアニリド、4'-ニトロ-2'-メトキシベンゼンスルホアニリド、5'-ニトロ-2'-メトキシベンゼンスルホアニリド、2'-メトキシ-4'-メチルベンゼンスルホアニリド、3',4',5'-トリメトキシベンゼンスルホアニリド、4'-クロロ-2'-メトキシ-5'-メチルベンゼンスルホアニリド、2'-メトキシ-5'-メチルベンゼンスルホアニリド (融点110℃)、4'-ニトロ-2'-メトキシ-5'-メチルベンゼンスルホアニリド (融点150℃)、4'-ニトロ-2'-エトキシ-5'-メチルベンゼンスルホアニリド (融点175℃)、4'-メトキシベンゼンスルホアニリド (融点110℃)、4'-メトキシ- p -トルエンスルホアニリド、4'-メトキシ- N -2'- n -ナフチルベンゼンスルホアニリド、2'-メトキシベンゼンスルホアニリド (融点110℃)、4'-エトキシベンゼンスルホアニリド (融点84℃)、2'-エトキシベンゼンスルホアニリド (融点158℃)、3,4'-ジメトキシベンゼンスルホアニリド (融点130℃)、6'-メトキシ-2'-ニトロ- m -トルエンスルホアニリド (融点116℃)、 p -トルエンスルホアニリド- N -4'-メトキシ-2'-ナフチルアミノ、4,4'-ジメトキシベンゼンスルホアニリド、4'-メトキシ-4'-メチルベンゼンスルホアニリド、2'-ペンゾキシ- p -トルエンスルホアニリド (融点196℃)、3'-ペンゾキシ- p -トルエンスルホアニリド (融点112℃)、2'-フェノキシ- p -トルエンスルホアニリド、4'-フェノキシ- p -トルエンスルホアニリド、4'-フェニル-4'-メトキシベンゼンスルホアニリド、および4'-ジメチルアミノ-4'-メトキシベンゼンスルホアニリドなど、

8

【0019】本発明に用いられる式(II)のアルホアミド化合物は、対応するアリールスルホクロライドとアリールアミンとの反応により容易に合成することができる。

【0020】本発明において、染料前駆体は、トリフェニルメタン系、フルオラン系、およびジフェニルメタン系イロ染料化合物など、従来のものから選ぶことができる。このような染料前駆体としては、例えば3-

(4'-ジエチルアミノ)-2'-エトキシフェニル-3'- n -エチル-2'-メチルインドール-3'-イル-4'-アザフタリド、クリスタルバネラクトン、3-(N -エチル- N -イソベンチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(n -エチル- N - p -メチルアニリノ)フルオラン、3-(N -エチル- N - p -トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ビロジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N -シクロヘキシル- N -メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(n -クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(m -トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチルフルオラン、および3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-(N -エチル- N -ヘキシルアミノ)-6-メチル-7-(p -クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(m -トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(n -クロロアニリノ)フルオラン、および3-ジペンシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等から選ばれた1種以上からなるものを用いることができる。

【0021】また、本発明の感色化色剤は、さらに少なくとも1個のエポキシ環を有する芳香族化合物およびまたは少なくとも1個のアジニル基を有する芳香族化合物をさらに含むことができる。それら化合物の例は、特開第6-216457号、特開第2-22085号、および特開第2-255378号、などに記載されている。このような化合物は、具体的に例えば以下の化合物から選ぶことができる。

【0022】4,4'-ビス(2',3'-エポキシプロピルオキシ)ジフェニルスルホン、2,2'-ビス(4'- n -ヘキシル-3'-エポキシプロピルオキシ)フェニル、1,4'-ビス(2',3'-エポキシプロピルオキシ)ベンゼン、4-(2'-メチル-2',3'-エポキシプロピルオキシ)-4'-ペンゾキシ-ジフェニルスルホン、4-(2',3'-エポキシプロピルオキシ)-4'-(p -メチルベンジロキシ)-ジフェニルスルホン、エポキシ化染料

9

メボラックケレゾールレジ 4, 4'-ビス
(2', 3')-エポキシプロピルオキシジフェニ
ルメタン, 4, 4'-ビス(2', 3')-エポキシ
ジプロピルアミノジフェニルメタン, ビス(2',
3')-エポキシジプロピル-4, 4'-メチレンジベン
ゾエート, 4, 4'-ビス(2', 3')-エポキシ
プロピルオキシジフェニル-4, 4'-ビス
(2', 3')-エポキシプロピルオキシ-, 3,
3', 5, 5'-テトラメチルジフェニル, 2, 6'-ビ
ス(2', 3')-エポキシジプロピルオキシナフタレ
ン, ビス(2, 3'-エポキシジプロピル)テラフタレ
ート, 2, 4'-ビス(1-アゾジニルカルボニルアミ
ノ)トルエン, ビス(4-(1-アゾジニルカルボニ
ルアミノ)フェニル)メタン, ビス(3-クロロ-4-(
1-アゾジニルカルボニルアミノ)フェニル)メタ
ン, 2, 2'-ビス(4-(1-アゾジニルカルボニル
オキシ)フェニル)プロパン, 1, 4'-ビス(1-ア
ゾジニルカルボニルオキシ)ベンゼン, および 1, 4'-
ビス(1-アゾジニルカルボニル)ベンゼン。

【0023】又、本発明の感熱発色層においては、所望
の効果を阻害しない範囲でフェノール類又は、有機酸か
らなる従来公知の顔色剤と、本発明の式(1)のアリ
ールスルホニルウレイド基を1個以上有する顔色剤化合物
と併用することができる。これら従来顔色剤は、例え
ば 2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン
(ビスフェノールA)、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシ
フェニル)-1-フェノール、1, 4'-ビス(1-メ
チル-1-ヒドロキシフェニル)エチルベン
ゼン、1, 3'-ビス(1-メチル-1-ヒドロ
キシフェニル)エチルベンゼン、ジヒドロキシフェ
ニルエーテル(特開平1-180382号)、p-ヒドロ
キシアニソキシベンジル(特開昭52-146483
号)、ビスフェノールS、4-ヒドロキシ-4'-イソ
プロピルオキシジフェニルスルホン(特開昭60-13
852号)、1, 1'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)シ
クロヘキサン、1, 7'-ジ(4-ヒドロキシフェニルチ
オ)3, 5'-ジオキサベンゾ(特開昭59-5269
4号)、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシ
ジフェニルスルホン(特開昭60-208286号)な
どから選択することができる。

【0024】更に本発明の感熱発色層において、所望の
効果を損なわない範囲内で本発明のスルホアミド化合物
とは異なる熱可溶性物質(溶解剤)を使用することもで
きる。それらの代表的な例としては、1-ヒドロキシ-
2-ナフトエ酸フェニルエーテル(特開昭57-191
683号)、p-ベンジルジフェニル(特開昭60-8
2382号)、ベンジルナフチルエーテル(特開昭58-
237694号)、ジベンジルテラフタレート(特開昭
58-93826号)、p-ベンジルオキシ安息香酸ベン
ジル(特開昭57-201691号)、炭酸ジフェニル

ル、炭酸ジトリル(特開昭58-135489号)、m-
ターフェニル(特開昭57-60994号)、1, 2'-
ビス(m-トリルオキシ)エタン(特開昭60-56
588号)、1, 5'-ビス(p-4トキシフェノキシ)
3'-オキサベンゾ(特開昭62-181183号)、
シウラジエスチル酸(特開昭64-1583号)、
1, 4'-ビス(p-トリルオキシ)ベンゼン(特開平2
15783号)などおぼられる。

【0025】又、本発明の感熱発色層は、さらにピンタ
ードフェノール化合物又は紫外線吸収剤を含んでい
る。それらは例えば特開昭57-151394号、特開
昭58-100101号、特開昭58-69096号、
特開昭59-28844号、特開昭59-95196号、
特開昭60-22288号、特開昭61-25648号、
特開昭61-44686号、特開昭62-1696
83号、特開昭63-17081号、特開平1-249
585号および、特開昭4-144786号等にあげら
れた化合物などであり、具体的には例えば、1, 3'-
トリリス(3'-シクロヘキサン)4'-ヒドロキシフ
ェニル)ブタン、1, 1, 3'-トリリス(2'-メチル-4'-
ヒドロキシ-5'-シクロヘキシルフェニル)ブタン、
1, 1, 3'-トリリス(2'-メチル-4'-ヒドロキシ-5'-
1-エチル-7-ブチルフェニル)ブタン、4, 4'-チオビ
ス(3'-メチル-6-1-エチル-7-ブチルフェノール)、
1, 3, 5'-トリメチル-2, 4, 6'-トリリス(3, 5'-
ジ-tert-butyl-4'-ヒドロキシベンジル)ベン
ゼン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキ
シベンゾフェノン、p-オクチルフェニルサリレート、
2, 2'-1, 2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル
ベンゾトリアゾール、エチル-2-シアノ-3, 3'-
ジフェニルアクリレート、テトラ(2, 2, 6, 6'-テ
トラメチル-4-ビベリル)1, 2, 3, 4'-ブタン
テトラカルボエートなどである。

【0026】本発明の感熱記録体の感熱発色層は、前述
のようにおもに炭酸前駆体と顔色剤としての上記式
(1)のアリールスルホニルウレイド基を1個以上有す
る化合物と、熱可溶性物質としての式(II)のスルホ
アミド化合物を含むものである。本発明の感熱発色層は、
さらに、必要に応じて、エポキシ基を有する化合物およ
び/又はアゾジニル基を有する化合物、従来公知のフ
ェノール系あるいは有機酸系顔色剤、糖化防止剤、紫外
線吸収剤、フックス染料および、有機又は無機顔料など
の1種以上を含んでいることが好ましい。更に、本発明
の感熱発色層は、一般にこれらの成分を支持体に施着
するためのバインダーが含まれている。

【0027】炭酸前駆体の感熱発色層中の含有率は、一
般に感熱発色層の乾状態量の5〜20重量%であること
が好ましく、また本発明の式(1)のアリールスル
ホニルウレイド基を1個以上有する顔色剤の含有率は、一
般に5〜50重量%であることが好ましい。上記本発明の

顔色部の含有率が重量比未満では、得られる感熱発色部の顔色能力に不足をきたし、またそれが重量比を越えて多量に添加しても顔色能力が飽和して倍率の改善は見られず、経済的に不利となることがある。本発明の式(11)のスルホアミド誘導体である熱可逆性化合物の含有量は、感熱発色部の重量に対して0.5重量%であることが好ましい。それよりも未満の添加では増感効果小さく、またそれを5重量%を越えて多量に添加しても増感効果は顕著し、増感の一層の上昇は望めない。

【0028】感熱発色部に、エポキシ化合物あるいはノビジアジリン化合物が含まれる場合、その含有率は感熱発色部の重量に対して1.0重量%であることが好ましい。増感防止剤又は紫外線吸収剤が含まれる場合、その含有率は1.0重量%であることが好ましい。従来公知のフェノール系あるいは有機系顔料が使用される場合、その含有率は5.0重量%であることが好ましく、また従来公知の増感剤が使用される場合その含有率は1.0~4.0重量%が好ましい。更に、ワックス類又は、白色顔料が感熱発色部に含まれる場合、その含有率はそれぞれ2~20重量%、2~50重量%であることが好ましく、またバインダーの含有率は一般に5~20重量%である。

【0029】上記の有機又は無機の顔料としては、例えば炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレイ、膨潤クレイ、タルク、および表面処理された炭酸カルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、並びに、尿素、ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、およびポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末などをあげることができる。

【0030】またワックス類としては、例えば、パラフィン、アミド系ワックス、ビスイミド系ワックス、高級脂肪族の金属塩など公知のものをを用いることができる。

【0031】前記バインダーについては、種々の分子量のポリビニルアルコール、デンプン及びその誘導体、メトセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド、アクリル酸エステル共重合体、アクリル

(2) 染料着剤分散液Aの調製

成分	量(部)
3-イソノベンチル-N-エチルアミノ	20
8-メチル-7-アニリノフルオラン	
ポリビニルアルコール 10%液	10
水	70

上記成分物をサンドグライダーを用い、平均粒径が 1μ 以下になるまで粉砕した。

(3) 顔料分散液Bの調製

成分	量(部)
N-プロピルエンスルホニル-N	20

ルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸共重合体、スチレン/アクリル酸共重合体、アクリルアミド、アクリル酸ソーダ、ゼラチン、およびカゼインなどの水溶性高分子材料、並びに、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン/酢酸ビニル共重合体、およびスチレン/ブタジエン、アクリル系共重合体等の各々のラテックスを用いることかできる。

【0032】本発明の感熱記録液に用いられるシート状基材は、紙、表面に顔料、ラテックスなどを塗布したコーテッド紙、ラミネート紙、ポリオレフィン系樹脂から作られた合成紙、プラスチックフィルムなどから選ぶことができる。

【0033】このようなシート状基材の少なくとも一面上に、上記所選成分の混合物を含む塗布液を塗布し、乾燥して感熱発色部を形成し、それによって感熱記録液を製造する。感熱発色部塗布量は、塗布液が乾燥した状態で $1\sim15g/m^2$ であることが好ましく、 $2\sim10g/m^2$ が特に好ましい。

【0034】本発明の感熱記録液においてその感熱発色部上に更に保護膜、印刷層などのような被覆層を形成することもできる。

【0035】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。特に断らない限り、「部」および「%」は、それぞれ「重量部、および「重量%」を意味する。

【0036】実施例1

下記操作により感熱記録紙を作製した。

(1) 顔料下塗り紙の調製

焼成クレイ(商標：アンシレックス ENCHELEX B社製) 85部を水320部に分散して得られた分散物に、スチレン/ブタジエン共重合体エマルジョン(遊離分50%) 40部、および10%増粘でんぷん水溶液50部を混合して塗液を調製した。この塗液を、増粘48g/m²の原紙の上に、乾燥後の塗布量が7.0g/m²になるように塗工して、顔料下塗り紙を作製した。

【0037】

に、

フェニル尿素

ポリビニルアルコール 10%液

水

10

70

上記組成物をサンドグライダーを用い、平均粒径が1 μ m以下になるまで粉砕した。

(4) 熱可塑性物質分散液Cの調製

部 分	量 (部)
4'-メトキシ-p-トルエンスルホニアニリド	20
ポリビニルアルコール 10%液	10
水	70

上記組成物をサンドグライダーを用い、平均粒径が1 μ m以下になるまで粉砕した。

【0040】(5) 感熱発色層の形成

上記A液80部、B液120部、およびC液120部に、炭酸カルシウム粉末26部、2.5%ステアリン酸油分散液12部、3.6%パラフィン分散液10部、および10%ポリビニルアルコール水溶液80部を混合、攪拌し、塗布液とした。この塗布液を、前記顔料下塗り紙の片面に、乾燥後の塗布量から、0.9 μ m²となるように塗布乾燥して感熱発色層を形成し、感熱記録紙を作製した。

【0041】(6) テスト

こうして得られた試料について、日立製作所製の市販遠赤分光顕微鏡を改造した動的発色試験機を用い、0.39mJ/cm²と0.49mJ/cm²の印加エネルギーで試料を発色させた。発色強度はマクベス反射濃度計R10-914で測定し、これを記録強度を代表する値とした。更に、東洋精機製熱短時間試験機を用い、温度70℃、圧力2.5kg/cm²で5秒間試料を加熱し、その際の発色強度を上記濃度計で測定した。これを静発色特性と呼び、試料が比較的高温下での程度白地強度を保つかの代表値とした。静発色特性は低い方がよい。テスト結果を表1に示す。

【0042】実施例2

実施例1と同様にして感熱記録紙を作製し、テストを行った。但し、分散液Bの調製にあたり、4'-メトキシ-p-トルエンスルホニアニリドのかわりに、4'-メトキシ-p-トルエンスルホニアニリドを用いた。テスト結果を表1に示す。

【0043】実施例3

実施例1と同様にして感熱記録紙を作製し、テストを行った。但し、分散液Cの調製にあたり、4'-メトキシ-

p-トルエンスルホニアニリドのかわりに、4'-メトキシベンゼンスルホニアニリドを用いた。テスト結果を表1に示す。

【0044】実施例4

実施例1と同様にして感熱記録紙を作製し、テストを行った。但し、分散液Cの調製にあたり、4'-メトキシ-p-トルエンスルホニアニリドのかわりに、2'-メトキシベンゼンスルホニアニリドを用いた。テスト結果を表1に示す。

【0045】実施例5

実施例1と同様にして感熱記録紙を作製し、テストを行った。但し、分散液Aの調製にあたり、3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ-6-メチル-7-アザニロフルオラン)のかわりに、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アザニロフルオランを用い、かつ、分散液Bの調製にあたり、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(p-トルエンスルホニル)-N''-(p-トルエンスルホニル)-N'''-(p-トルエンスルホニル)基を附いた。テスト結果を表1に示す。

【0046】比較例1

実施例1と同様にして発色記録紙を作製し、テストを行った。但し、感熱発色層の形成において、分散液Cを用いなかった。テスト結果を表1に示す。

【0047】比較例2

実施例1と同様にして感熱記録紙を作製し、テストを行った。但し、分散液Bの調製にあたり、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-フェニル尿素のかわりに、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)を用いた。テスト結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

項目 実施例 No.	記 録 濃 度		発色係数
	0.39 mj/dot	0.49 mj/dot	
実施例 1	1.31	1.41	0.08
2	1.30	1.39	0.09
3	1.32	1.42	0.11
4	1.32	1.41	0.10
5	1.33	1.43	0.10
比較例 1	0.75	1.02	0.07
2	1.29	1.38	0.48

【0040】前記表1から明らかなように、アリアルスルホニルアミノウレイド基を有する化合物を発色剤として用いた場合、前式(1)で表わされる熱可逆性スルホアミド化合物を併用すると、得られた感熱発色層は高い感熱効果を示し、従来の顔色剤の代表であるビスフェノールAを用いた場合を凌駕するほどの発色能力を示し、かつ、白紙地かぶりの問題も生じないことが確認された。

【0050】実施例5

実施例1と同様の操作により、感熱記録紙を作製し、テストを行った。但し、分散液Bの調製にあたり、N-メトキシ-p-トルエンスルホアニリド-N'-ジフェニルメタンのかわりに、4,4'-ビス(N'-p-トルエンスルホニル)ウレイドジフェニルメタンを用いた。

【0051】得られた試料について、日立製作所製の市販感熱ファクシミリ機を改造した測色試験機を用い、0.30mj/dotと0.49mj/dotの印刷エネルギーで試料を発色させた。発色濃度はマクベス反射濃度計R10914で測定し、これを記録濃度を代表する値とした。また、0.49mj/dotの印刷エネルギーで発色させた試料に、発色後30分以内にサラダオイルおよびゾラチアルタレート(DOP：代表可塑剤)を塗布し、室温で30分間放置後、通常のオイル又は可塑剤を抜き取り、残存画像濃度をマクベス反射濃度計で測定し、下記の式に従って画像保存率を算出した。

画像保存率(%) = (残存画像濃度) / (塗布前の発色濃度) × 100

【0052】実施例7

実施例1と同様の操作により感熱記録紙を作製し、テストを行った。但し、分散液Cの調製にあたり、4'-メトキシ-p-トルエンスルホアニリドのかわりに2'-メトキシ-N'-p-トルエンスルホアニリドを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0053】実施例8

実施例6と同様の操作により感熱記録紙を作製し、テストを行った。但し、分散液Cの調製にあたり、4'-メトキシ-p-トルエンスルホアニリドのかわりに、4'-メトキシ-p-トルエンスルホアニリドを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0054】実施例9

実施例6と同様の操作により感熱記録紙を作製し、テストを行った。但し、分散液Cの調製にあたり、4'-メトキシ-p-トルエンスルホアニリドのかわりに、4'-メトキシベンゼンスルホアニリドを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0055】実施例10

実施例6と同様の操作により感熱記録紙を作製し、テストを行った。但し、分散液Cの調製にあたり、4'-メトキシ-p-トルエンスルホアニリドのかわりに、2'-メトキシベンゼンスルホアニリドを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0056】実施例11

実施例6と同様の操作により感熱記録紙を作製し、テストを行った。但し、分散液Aの調製にあたり、3-(N-イソペンチル-N'-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオランのかわりに、3'-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランを用い、また、分散液Bの調製にあたり、4,4'-ビス(N'-p-トルエンスルホニル)ウレイドジフェニルメタンのかわりに、4,4'-ビス(N'-p-トルエンスルホニル)ウレイドジフェニルエーテルを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0057】実施例12

実施例6と同様の操作により感熱記録紙を作製し、テストを行った。但し、分散液Aの調製にあたり、3-(N-イソペンチル-N'-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオランのかわりに、3'-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランを用い、また、分散液Bの調製にあたり、4,4'-ビス(N'-p-トルエンスルホニル)ウレイドジフェニルメタンのかわりに、4,4'-ビス(N'-p-トルエンスルホニル)ウレイドジフェニルエーテルを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0058】実施例1

★紙を作製し、テストを行った。

【記事項を除き、実施例6と同様の操作により感光記録紙★

(1) 顔色分散液Bの調製

成 分	量 (部)
4-イソビス (N'- (p-トルエンシルホニル) ウレイド) ジフェニルメタン	12
N- (p-トルエンシルホニル) -N'- フェニル尿素	8
ポリビニルアルコール 10%液	10
水	70

上記成分物をサンドグライダーを用い、平均粒径が1 μ 10% 紀分分散液Dを用いた。テスト結果を表2に示す。

m以下になるまで粉砕した。

【0059】実施例1.4

(2) 感光露色層の形成

下記事項を除き、実施例6と同様にして感光記録紙を作製し、テストを行った。

感光露色層を形成する際、顔色分散液Bの代わりに上記

(1) 顔色分散液Bの調製

成 分	量 (部)
1. 4-イソビス (N'- (p-トルエンシルホニル) ウレイド) ジフェニルメタン	12
N- (p-トルエンシルホニル) -N'- プロチル尿素	8
ポリビニルアルコール 10%液	10
水	70

上記成分物をサンドグライダーを用い、平均粒径が1 μ

★トを行った。但し、分散液Bの調製にあたり、1. 4-

m以下になるまで粉砕した。

イソビス (N'- (p-トルエンシルホニル) ウレイド) ジフェニルメタンのかわりに、2. 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノール A) を用いた。テスト結果を表2に示す。

(2) 感光露色層の形成

感光露色層を形成する際、分散液Bの代わりに上記分散液Dを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0060】比較例2

【0061】

実施例6と同様の操作により感光記録紙を作製し、テスト★

【表2】

項目 実施例 NO.	記 録 濃 度		画像保存率 (%)	
	0.38 mj/dot	0.49 mj/dot	サラダ オイル	DGP
実施例6	1.26	1.34	100	90
7	1.24	1.29	99	83
8	1.23	1.30	98	88
9	1.25	1.33	100	87
10	1.28	1.34	100	86
11	1.22	1.30	98	82
12	1.23	1.32	97	80
13	1.30	1.32	93	55
14	1.32	1.33	95	56
比較例3	1.28	1.35	20	17

【0062】実施例1.5

(1) 感光露色層の形成

下記操作により感光記録紙を作製した。

50 実施例6記載のA部0部、B部120部、およびC部

120部、同微カルシウム顔料25部、25μmステアリン酸亜鉛分散液12部、スチレン-ブタジエンラテックスエマルジョン（固形分濃度50%）14部、および10%ポリビニルアルコール溶液40部を混合し、攪拌し、塗布液とした。この塗布液を、厚さ50g/m²の原紙の片面に、乾燥後の塗布量が7.5g/m²となるように塗布乾燥して感熱発色層を形成した。

【0063】（2）オーバーコート層の形成
カオリナイトクレイ分散液（固形分濃度60%）5部、10%水性ポリビニルアルコール溶液35部、10%カゼイン水溶液2部、25μmステアリン酸亜鉛分散液1部、ジメチロールクレイ架橋剤と部および35部を混合、攪拌し塗布液とした。この塗布液を、上記（1）項記載の感熱発色層の上に、乾燥後の塗布量が1.5g/m²となる様に塗布乾燥してオーバーコート層を形成し感熱記録体を得た。

【0064】（3）上記の様にして得られた感熱記録体をスキャナランダーによって処理し、その表面の平滑度を600〜1000秒とした。

【0065】（4）テスト
こうして得られた記録について、専門精工測定P-11※

※005型ラベルプリンターでバーコードおよび文字を印刷し、7mm×7mmの正方形を印刷した。この発色部の濃度をマックス反射濃度計R10-514で測定した。また、同時に印字したバーコードパターンを用い、バーコード部をSYMOLITECHNOL0061ES社製のバーコードリーダーチェッカーで読み取り、読み取り率を記録した。次に、この記録を20μmに調整したジオケルファレート（DOP）中に24時間浸漬し、裏面を抜き、再び同じリーダーチェッカーでバーコード部を読み取り、読み取り率を記録した。読み取り率は100%に近いほど符号が解明であることを示す。結果を表3に示す。

【0066】比較例1

実施例15と同様の操作により感熱記録体を合製し、テストを行った。但し、分散液Bの調整にあたり、4、イービス（N'-（ポートルエンルホニル）ウレイド、ジフェニルメタンのかわりに、2、2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）を用いた。テスト結果を表3に示す。

【0067】

【表3】

項目 実施例 R0	記録濃度	バーコード読み取り率（%）	
		可塑剤浸漬前	可塑剤浸漬後
実施例15	1.36	100	99
比較例4	1.35	100	0

【0068】前記の表2、表3から明らかなように、フェノール性顔色剤の代表であるRPAと、式（1）の熱可塑性スルホアミド化合物とを併用した場合、得られる発色画像は、耐油性、耐可塑性性がきわめて高いものであった。それに対し、本発明のアリールスルホニルウレイド基を式（1）を有する化合物と式（1）の熱可塑性スルホアミド化合物とを組み合わせ得られた感熱発色層は濃度が高く、かつ、耐油性、耐可塑性性にも優れた発色画像を形成することが確認された。

【0069】

【発明の効果】本発明の感熱記録体は、その感熱発色層中に、顔色剤として、1分子中に1個以上の式（1）のアリールスルホニルウレイド基を有する化合物を含み、かつ増感剤としてスルホアミド基を有する式（1）の特定化合物を含んでいる。このため、得られる感熱発色層は、従来の顔色剤を含む感熱発色層よりも発色鮮明において優れている。又、本発明の感熱発色層上に形成される発色画像は発色直後より高い耐油性、耐可塑性性を示す。